

**ZWIĄZEK MIĘDZY SKŁADEM WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH
A PROCESAMI MIGRACJI W RÓŻNOWIEKOWYCH UTWORACH
OBSZARU PLATFORMOWEGO POLSKI ***

UKD 552.578:547.912:98.061.33:551.7:551.24.056/.058(438)

Obszary platformy prekambryjskiej i platformy paleozoicznej sąsiadujące od południa z młodym orogenezem alpejskim charakteryzują się odmiennymi warunkami powstawania ropy naftowej i często wymagają dobierania odrębnych metod badań geochemicznych dla poszczególnych jednostek tektonicznych. W związku z tym metody stosowane w Insty-

* Referat wygłoszony na Międzynarodowej Naukowej Konferencji o Geochemicznych i Fizyko-Chemicznych Problemach Poszukiwania i Wydobywania Ropy Naftowej „Geochem VIII” w Gottvaldowie CSRS, 24–27 V 1976 r.

tucie Geologicznym obejmują szeroki wachlarz środków analitycznych, określających zarówno środowisko mineralne, jak też wszystkie stadia przeobrażeń substancji organicznej od kerogenu aż do węglowodorów włącznie. Metodyka analityczna ulega przy tym stałemu rozszerzaniu, dążąc do coraz lepszego poznania procesów przemian zachodzących w skorupie ziemskiej.

W artykule przedstawiamy wyniki części, prowadzonych ostatnio, badań węglowodorów aromatycznych rop naftowych, pochodzących z różnych jed-

nostek tektonicznych Polski i z różnowiekowych osadów. Analizowane węglowodory pochodzą z utworów kambru i permu obszaru platformy prekambryjskiej (synekliza perybaltycka), z utworów dewonu na pograniczu platform prekambryjskiej i paleozoicznej oraz z utworów permu rejonu Pomorza Zachodniego i monokliny przedsudeckiej, leżących na obszarze skonsolidowanego i zmetamorfizowanego podłoża prekambryjskiego, kaledońskiego i wawerskiego. Pochodzenie badanych próbek z obszarów o różnym rozwoju geologicznym pozwala na podjęcie dyskusji o możliwościach wykorzystania danych o budowie węglowodorów aromatycznych w geochemicznych rozważaniach nad genezą i migracją rop naftowych.

W literaturze geochemicznej spotyka się stosunkowo niewiele propozycji wykorzystania badań węglowodorów aromatycznych dla bliższego poznania procesów przeobrażeń substancji organicznej w ropę naftową i jej akumulacji w postaci złóż. Najwięcej uwagi poświęcano związkowi węglowodorów aromatycznych z pierwotnym materiałem organicznym. Wyróżniają się tu szczególnie prace D. E. Andersa i in. (2), L. Z. Ajzenshtata (1) oraz zespołu naukowców kierowanych przez A. E. Kontorowicza (8), którzy wykazują biologiczne pochodzenie wielu węglowodorów aromatycznych i naftenowo-aromatycznych oraz stwierdzają, że skład chemiczny wyjściowego materiału organicznego określa nie tylko podstawowe własności tworzących się w sfosylizowanej substancji organicznej aromatów, lecz również niektóre drobne, ale charakterystyczne cechy ich struktury.

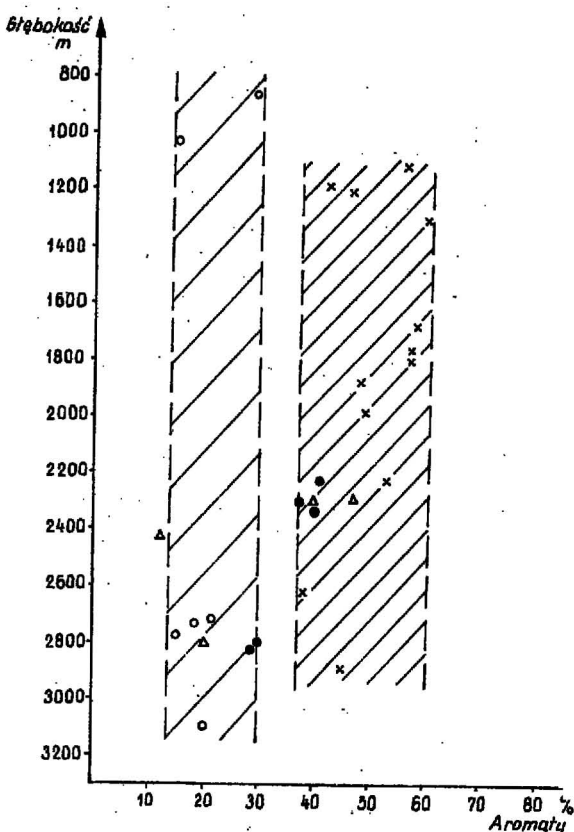
Przy ocenie wpływu czynników geologicznych na ilość i budowę węglowodorów aromatycznych zwracano najczęściej uwagę na zwiększanie się udziału mniej skondensowanych struktur aromatycznych i ogólne zmniejszanie się ilości aromatów ze wzrostem stopnia zmetamorfizowania substancji organicznej (R. S. Byramjee, M. A. Bestougeff, 5; D. R. Baker, E. G. Claypool, 4; W. G. Meinschein, 9; J. L. Oudin, Y. Califet-Debyser, 11; V. Šimanek, J. Šmeral, 14).

Problemy migracji węglowodorów aromatycznych ze skał macierzystych rozpatrywane były m. in. przez K. F. Rodionowa (13) i R. J. Cordella (8). Z kolei zmianami zachodzącymi w czasie migracji zajmowali się bardziej szczegółowo E. G. Baker (3), B. M. Didyk (7), i G. Miesztina i in. (10). Niemal wszyscy wymienieni autorzy wskazują na powiązania między budową poszczególnych grup węglowodorów aromatycznych w ropach naftowych i bituminach skał macierzystych. Odmienne poglądy zarysowują się natomiast przy interpretacji ilościowej. K. F. Rodionowa wiąże np. ilości mono-, bi- i poliaromatów w ropach z ich różną zdolnością desorbowania się ze skał macierzystych i kolektorowych. E. G. Baker, R. J. Cordell i B. M. Didyk przypisują siłom adsorpcji, działającym w czasie migracji, najważniejszy wpływ na ilość i skład aromatów, a G. Miesztina — chemicznemu oddziaływaniu skał, przez które migracja przebiegała.

Ogólnie należy stwierdzić, że mało cech węglowodorów aromatycznych można obecnie uznać za wskaźniki stadiów przeobrażenia substancji organicznej, a niemal całkowicie brak wskaźników, które służyłyby celom korelacyjnym.

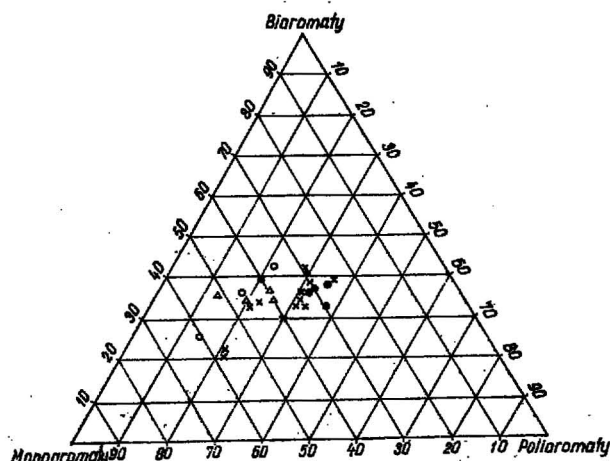
W badaniach nad zmianami zachodzącymi podczas przeobrażeń substancji organicznej oraz w czasie migracji ropy naftowej w węglowodory aromatycznych zastosowaliśmy następujący zespół analiz:

a) ilościowe wydzielenie z rop naftowych i bituminów węglowodorów mono-, bi- i poliaromatycznych metodą chromatografii kolumnowej, prowadzonej przy normalnym ciśnieniu, z zastosowaniem gradientu stężeń eluentów. Adsorbentami były aktywowane: żel krzemionkowy i tlenek glinu, eluentami — n-heksan, n-heksan ze zwiększającym się dodatkiem benzenu, benzen, benzen zmieszany z etanolem w stosunku 1:1. W wyniku rozdzielania otrzymywano pięć frakcji, tj. węglowodory nasycone, trzy grupy węglowodorów aromatycznych oraz związki niewęglowodorowe. Powtarzalność analiz wynosiła $\pm 2\%$ uzyskiwanych frakcji. Ilość analizowanej substancji wahała się w granicach 100–600 mg,



Ryc. 1. Zawartość węglowodorów aromatycznych w ropach naftowych i głębokości skał kolektorowych.
x — monoklina przedsudecka, ● — Pomorze Zachodnie, ○ — synekliza perybaltycka, Δ — Lubelszczyzna.

Fig. 1. Content of aromatic hydrocarbons in oils versus depth of occurrence of collector rocks.
x — Fore-Sudetic monocline, ● — western Pomerania, ○ — Peribaltic syncline, Δ — Lublin region.



Ryc. 2. Skład grupowy węglowodorów aromatycznych w ropach naftowych.

Objaśnienia jak na ryc. 1.

Fig. 2. Group composition of aromatic hydrocarbons in oils. Explanations as in Fig. 1.

b) oznaczenie w każdej z trzech frakcji aromatycznych współczynnika załamania światła (n_D^{20}) absorpcji w ultrafiolecie i podczerwieni oraz analizy elementarnej, co pozwoliło na obliczenie udziału atomów węgla w strukturach parafinowych, naftenowych i aromatycznych, a także w strukturach nadtalenowych, fenantrenowych i antracenowych.

c) badanie węglowodorów bi- i poliaromatycznych metodami chromatografii gazowo-cieczowej oraz chromatografii gazowo-cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Analizę GLC wykonywano na kolumnie dł. 4,5 m, ϕ_w 2 mm, wypełnionej sorbentem Gas Chrom P + 5% żywicy silikonowej SE-52. Analizę wykonywano przy programowanym podgrzewaniu kolumny od 100° do 350°C, z przyrostem 9°/min (Z. Pomykała, 12). Analizowaną substancję wprowadza się na kolumnę w roztworze benzenowym (1 mg w 1 μ l). Zdolność rozdzielcza kolumny wynosi ok. 80 000 pól teoretycznych. Wytypowane charakterystyczne piki na chromatogramach bi- i poliaromatów identyfikowano metodą mas-chromatografii (GLC-MS).

Wiadomości dostarczone przez omówiony zespół analiz o ilości i składzie grupowym aromatów, a także o charakterze występujących w nich struktur aromatycznych, zostały rozpatrzone na tle takich parametrów geologicznych jak głębokość, wiek osadów macierzystych, wiek osadów kolektorowych i warunki paleotemperaturowe. Należy jeszcze dodać, że jako materiał pomocniczy posłużono się w wielu przypadkach badaniami współwystępujących z aromatami węglowodorów nasyconych, w tym głównie izoprenoidów.

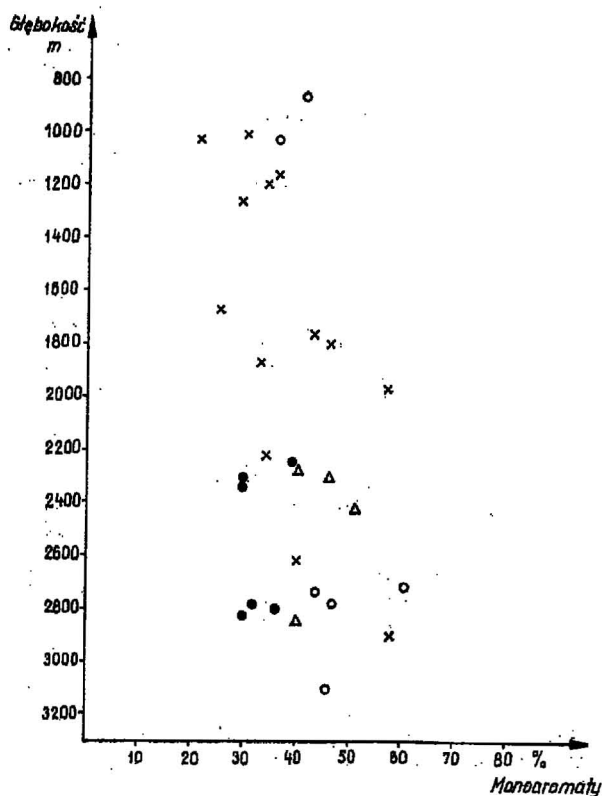
Wnioski do jakich doprowadziła interpretację wyników analiz 53 rop naftowych i makroobjawów były dość zaskakujące i w wielu przypadkach nie potwierdziły też podawanych w literaturze. Nie stwierdzono mianowicie zróżnicowania w ilości węglowodorów aromatycznych występującego z głębokością, jakkolwiek zgodnie z danymi z literatury takiego właśnie zróżnicowania należałoby oczekiwać. Brak tej zależności obrazuje ryc. 1. Nie zaznaczyły się również istotne zmiany w składzie grupowym różnowiekowych rop naftowych — jak widać na ryc. 2, ilości mono-, bi- i poliaromatów są zbliżone we wszystkich zbadanych ropach naftowych. Brak zależności pomiędzy głębokością występowania rop naftowych i ich wiekiem a zawartością monoaromatów, widoczny na ryc. 3, również nie potwierdza danych z literatury. Podobnie udział badanych struktur aromatycznych w poszczególnych grupach węglowodorów nie wiązał się w większości przypadków z określonymi warunkami geologicznymi.

Tak więc zastosowany przez nas zespół analiz nie ujawnił związku między ilością i budową węglowodorów aromatycznych w ropach naftowych a czynnikami geologicznymi. Zaznaczyło się natomiast zróżnicowanie niektórych cech aromatów, uzależnione wyraźnie od podziału genetycznego badanych rop.

Zależność taką obserwowano na przykład w zawartości węglowodorów aromatycznych w ropach naftowych. Już na ryc. 1 można spostrzec, że, niezależnie od głębokości występowania, ropy naftowe należące do tej samej grupy genetycznej zawierają zbliżone ilości aromatów. Jeszcze wyraźniej zaznacza się to zjawisko, gdy ilości węglowodorów aromatycznych rozpatruje się łącznie ze stosunkiem izoprenoidów pristanu i fitanu, który uznawany jest ogólnie za dobry wskaźnik genetyczny (ryc. 4).

Drugą cechą węglowodorów aromatycznych uzależnioną wyraźnie od genetycznego podziału rop naftowych jest ilość struktur fenantrenowych (%C_{AR}). Znaczne zróżnicowanie tej wielkości widoczne jest w danych zestawionych w tabeli.

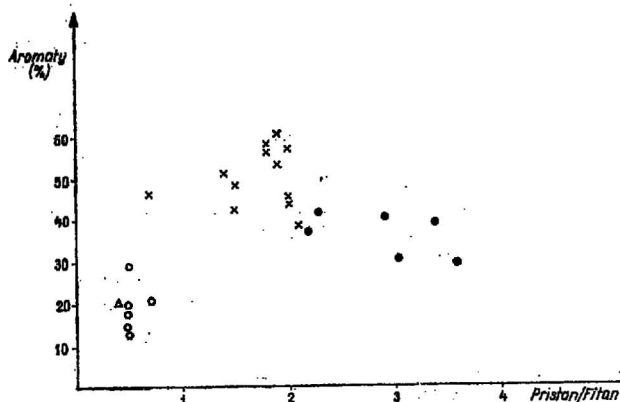
Warto tu wspomnieć o charakterystycznym dla opisywanych prawidłowości zjawisku, jakie stwierdzono badając ropy naftowe w jednym z otworów wiertniczych usytuowanych na Lubelszczyźnie na pograniczu platform prekambryjskiej i paleozoicznej, przewiercającym utwory dewonu. W seriach tych występowały trzy typy rop naftowych, o odmiennej — jak to wykazały badania geochemiczne — genezie. Jedna z tych rop pochodziła najprawdopodobniej z utworów syluru i, co ciekawe, zawarte w niej węglowodory aromatyczne mają cechy typowe dla rop sylurskich (z syneklizy perybałtyckiej), mianowicie analogiczną zawartość procentową (ryc. 1), a także taką samą ilość struktur fenantrenowych. Fakt ten jest ważny, gdyż omawianą ropę spotykamy w



Ryc. 3. Zawartość monoaromatów w węglowodorach aromatycznych rop naftowych i głębokość skał kolektorowych.

Objaśnienia jak na ryc. 1.

Fig. 3. Content of monoaromatic compounds in aromatic hydrocarbons in oils versus depth of occurrence of collector rocks. Explanations as in Fig. 1.



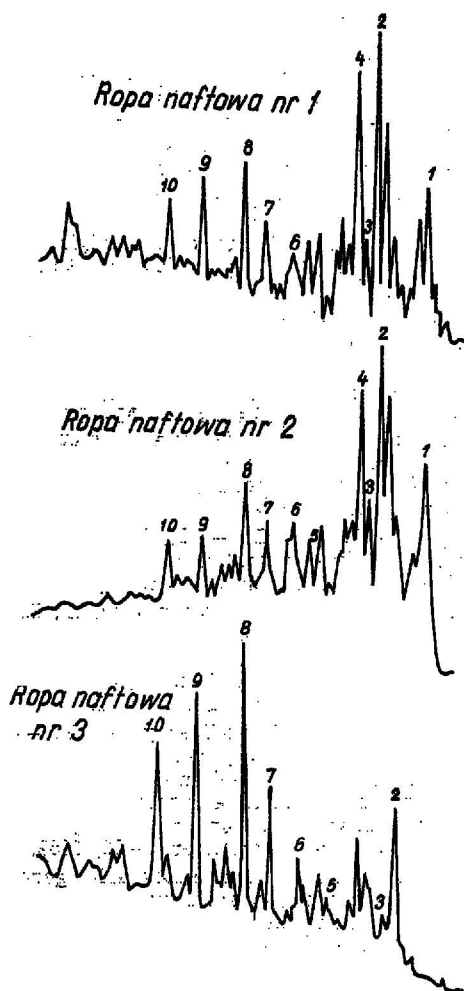
Ryc. 4. Zależność między ilością węglowodorów aromatycznych i stosunkiem pristan/fitan.

Objaśnienia jak na ryc. 1.

Fig. 4. Relationship between amount of aromatic hydrocarbons and the pristane/phytane ratio. Explanations as in Fig. 1.

warunkach tektonicznych, a co za tym idzie również ciśnieniowych i temperaturowych całkiem odmiennych niż pozostałe ropy tej grupy genetycznej, a mimo to wyróżnione przez nas cechy węglowodorów aromatycznych pozostały podobne.

Występowanie zbliżonej budowy chemicznej aromatów w obrębie grup genetycznych stwierdzono również w toku analizy GLC. Ogólny przebieg chromatogramów węglowodorów bi- i policyklicznych wykazuje duże różnice przy przejściu od jednej grupy genetycznej do drugiej. Zaznaczyć jednak trzeba,



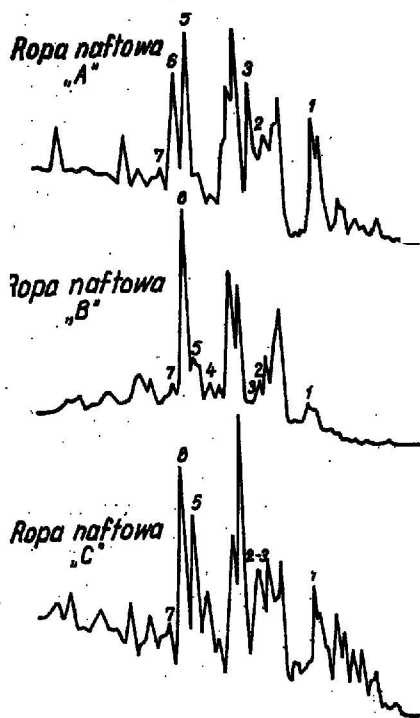
Ryc. 5. GLC-chromatogramy węglowodorów biaromatycznych rop naftowych Pomorza Zachodniego.
1-10. piki zidentyfikowane na spektrometrze mas.

Fig. 5. GLC-chromatographs of biaromatic hydrocarbons of oils from western Pomerania.
1-10. peaks identified on mass spectrometer.

STRUKTURY FENANTRENOWE W WĘGLOWODORACH POLICYKLICZNYCH ROP NAFTOWYCH Z RÓŻNYCH OBSZARÓW POLSKI

Struktury aromatyczne		Synekliza perybalticka	Obszar Lubelski	Pomorze Zachodnie	Monoklina Przedśudecka
%CAF : %CA	Wartości średnie	7	4	2	1
	Wartości graniczne	3-13	3-5	1-3	0,3-2
	Wartości średnie	33	23	11	8
	Wartości graniczne	14-44	22-24	8-15	5-14

że chromatogramy aromatów różnych rop naftowych pochodzących z tej samej skały macierzystej rzadko są identyczne. Obserwuje się w nich pewne zmiany składu chemicznego wywołane najprawdopodobniej czynnikami związanymi z migracją, które omówione zostaną nieco dalej. Generalnym zatem wnioskiem



Ryc. 6. GLC-chromatogramy węglowodorów poliaromatycznych rop naftowych syneklizy perybaltickiej.
Fig. 6. GLC-chromatographs of poliaromatic hydrocarbons of oils from Peribaltic syncline. Explanations as in Fig. 5.

jaki można wyprowadzić z omówionych prac jest stwierdzenie, że ilość i charakter chemiczny węglowodorów aromatycznych uzależniony jest głównie od genezy rop naftowych.

Jak już wspomniano, zmiany zachodzące w składzie aromatów w czasie migracji rop naftowych ujawniają się wyraźniej dopiero w toku szczegółowej analizy wydzielonych grup. W obecnie omawianym etapie badań zajęliśmy się bliżej aromatami dwu- i wielopierścieniowymi, uzyskując już teraz pewne wskazówki co do migracji rop naftowych w plakantyklinnym obszarze pń-zachodniej Polski oraz w rejonie platformy prekambryjskiej.

W przypadku pierwszym przebadane ropy naftowe występują w utworach cechsztynu, które są najprawdopodobniej w swych głębszych partiach również skałami macierzystymi tych rop. Migracja węglowodorów związana jest w tym obszarze ze strefami dyslokacyjnymi. Trzy z sześciu przebadanych w tym rejonie rop naftowych pochodzą ze stosunkowo blisko siebie leżących otworów, usytuowanych przypuszczalnie na tej samej, lub sąsiadujących ze sobą strukturach.

Chromatogramy biaromatów przedstawione na ryc. 5 wykazują, że we wszystkich trzech ropach występują te same związki chemiczne. Jednak ilości poszczególnych składników różnią się w nich wyraźnie. Piki chromatograficzne oznaczone na ryc. 5 liczbami od 1 do 6 zostały zidentyfikowane jako alkilonaftaleny o bardzo krótkich podstawnikach parafinowych. Natomiast w pikach oznaczonych liczbami od 7 do 10 podstawniki stanowią długie łańcuchy parafinowe, liczące dziewięć do dwunastu atomów węgla.

Jak widać na przedstawionych chromatogramach, w ropach nr 1 i nr 2 ilość struktur aromatycznych z krótkimi podstawnikami jest stosunkowo duża, gdy w ropie nr 3 spada ona wyraźnie. Odwrotna zależność rysuje się w związkach o długich podstawnikach parafinowych. Obliczenie powierzchni obu wymienionych grup związków wykazuje, że stosunek aromatów o krótkich podstawnikach do aromatów o podstawnikach długich maleje od wartości 1,9 w ropie nr 1, poprzez 0,9 w ropie nr 2, do 0,3 w ro-

pie nr 3. Należy przy tym jeszcze raz podkreślić, że inne cechy charakterystyczne wszystkich trzech rop, takie jak: stosunek izoprenoidów przistanu i fitanu, ilość węglowodorów aromatycznych, ilość struktur fenantrenowych i skład grupowy aromatów mieszczą się w wąskich granicach jednej grupy genetycznej.

Tak szczególne zmiany, jakie zaobserwowaliśmy w składzie badanej grupy biaromatów dzięki obecności stosunkowo rzadko spotykanych w ropach naftowych węglowodorów aromatycznych o długich podstawnikach parafinowych, można wytłumaczyć różnymi mechanizmami migracji analizowanych rop, bądź też różną odległością miejsca akumulacji od skały macierzystej. Należy przypuszczać, że drogi migracji ropy nr 1 (ryc. 5) były łatwiejsze lub krótsze niż ropy nr 2, a szczególnie ropy nr 3, w której znaczne zmniejszenie alkilonaftalenów o wielu krótkich podstawnikach mogło zostać spowodowane segregacją i zatrzymywaniem tych węglowodorów przez środowisko skalne.

Zmiany zachodzące w składzie węglowodorów aromatycznych w wyniku różnych warunków migracji można prześledzić na obszarze północno-wschodniej części platformy prekambryjskiej. Ropa naftowa występowała tu w postaci nieprzemysłowych przypływów w utworach środkowego i górnego kambru, ekranowanych elastycznymi seriami syluru oraz w skałach cechsztynu, zalegających bezpośrednio na sylurze. We wszystkich przypadkach skałą macierzystą tych rop były utwory syluru.

Na ryc. 6 przedstawiono chromatogramy węglowodorów poliaromatycznych trzech, z pięciu badanych w tym obszarze rop naftowych, w których zmiany składu chemicznego aromatów zostały spowodowane czynnikami związanymi z migracją, co można wykazać, analizując warunki geologiczne. Migracja rop naftowych przebiegała tu zarówno na zasadzie dyfuzji przez porowatą ośrodek skalny, z głębiej położonych części basenu do utworów wyniesionych, jak też drogami rozłamów tektonicznych o głębokich założeniach. Ropa „A” występuje w najbliższej pograżonej części basenu, miała więc najkrótszą drogę migracji od skały macierzystej. Ropa „B” pochodzi z wyniesionej części basenu (okres ruchów hercyńskich); droga jej migracji musiała być znacznie dłuższa. Natomiast mechanizm migracji ropy „C” należy łączyć ze stwierdzonym w tym obszarze przebiegiem walnej linii dyslokacyjnej.

Wyraźne zubożenie w niektóre składniki aromatyczne ropy „B”, której migracja miała charakter dyfuzji, a droga przebyta od skały macierzystej była stosunkowo długa, wskazuje na silne działanie sorpcyjne skał, przez które migracja przebiegała. Migracja ropy „A” odbywała się również na zasadzie dyfuzji, lecz odległość miejsca jej akumulacji od skały macierzystej była znacznie mniejsza, co uwiidoczyło się w małym rozsegregowaniu węglowodorów poliaromatycznych. Kształt chromatogramu tej ropy różni się tylko nieznacznie od chromatogramu ropy „C”, która migrowała poprzez duże rozłamy skalne, najlepiej zachowując swój pierwotny charakter.

Na podstawie przedstawionych wyników badań węglowodorów aromatycznych można, jak się wydaje, przyjąć, że podobnie jak węglowodory izoprenoidowe, aromaty zachowują również pewne stałe cechy niezależne od zróżnicowanych warunków geologicznych i w związku z tym mogą dostarczać cennych informacji genetycznych i korelacyjnych. Subtelne zmiany składu w obrębie poszczególnych grup aromatów mogą pomóc w odtwarzaniu warunków migracji i sytuowaniu wiercen w obrębie struktur o nie wyznaczonym konturze złoża.

LITERATURA

1. Aizenshtat L. Z. — Perylen and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, vol. 37.
2. Anders D. E., Doolittle F. G., Robinson W. E. — Analysis of some aromatic hydrocarbons in a benzene-soluble bitumen from Green River shale. *Ibidem*.
3. Baker E. G. — Distribution of hydrocarbons in petroleum. *Bull. AAPG*, 1962, vol. 46.
4. Baker D. R., Claypool E. G. — Effects of incipient metamorphism on organic matter in Mudrock. *Ibidem*, 1970, vol. 54.
5. Byramjee R. S., Bestougeff M. A. — Étude sur les transformations physiques et chimiques des pétroles en liason avec les conditions géologiques. *Adv. in Org. Geochem. Ed. Hobson G. D., Speers G. C.*, 1966.
6. Cordell R. J. — Depth of oil origin and primary migration: a review critique. *Bull. AAPG*, 1972, vol. 56.
7. Didyk B. M., Ober G., McCarthy E. D. — „Fingerprinting” the migration of Chilean oil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, vol. 37.
8. Kontorowicz A. E., Babina N. M., Daniłowa W. P., Zujewa T. M., Mielnikowa W. M. — Polijadernyje aromaticzeskije uglewodorody rassiejannogo organiczeskogo wieszczestwa. *Gieol. i Gieofiz. AN SSSR Sibirskoje Otdielenije*, 1973, nr 9.
9. Meinschein W. G. — Hydrocarbons — saturated, unsaturated and aromatic. *Organic Geochemistry. Ed. Eglinton G., Murphy M. T.*, 1969.
10. Mileszina A. G., Safonowa G. I., Moskaliew N. P. — Zakonomiornosti izmenienija w sostawie nieftiej pri migracii czerez gornyje porody. *Izw. Wysszich Uczebnych Zawiedienij. Gieologija i rozwiidka*, 1968, nr 12.
11. Oudin J. L., Califet-Debyser Y. — Influence of depth and temperature on the structure and distribution of alkanes and aromatic hydrocarbons from rock extracts. *Symposium on Petroleum Transformation in Geologic Environments. New York, September 7—12, 1969*.
12. Pomykała Z. — Chromatografia gazowo-cieczowa węglowodorów aromatycznych. *Pr. zbior. pod kier. J. Calikowskiego — Kompleksowe analizy fizyko-chemiczne rop naftowych i bituminiów rozproszonych dla unowocześnienia kryteriów geochemicznych poszukiwań ropy i gazu ziemnego. Inst. Geol.*, 1975.
13. Rodionowa K. F. — Gieochimija rassiejannogo organiczeskogo wieszczestwa i nieftiematierinskie porody diuwonskich otłożenij Wołgo-Uralskoj nieftiegazonosnoj oblasti. *Izw. Nauka, Moskwa*, 1967.
14. Šimanek V., Šmeral J. — Polyaromatiscie Kohlenwasserstoffe in den Erdölen der tschechoslowakischen Lagerstätten und ihre geochemische Untersuchung. 1976 (w druku).

SUMMARY

Quantitative analysis of mono-, bi- and poliaromatic hydrocarbons was made and their chemical structure was studied by the use of spectrometry in ultraviolet and infrared light and by gas-liquid chromatography. The complex analyses made possible identification of characteristic aromatic structures and groups of compounds thus providing a basis for finding genetic correlations and concluding on the conditions of migrations. Relatively much information was obtained from the analysis of two- and multiple-ring aromatic compounds.

Oils from various geotectonic provinces in Poland were covered by in the studies. Some changes observed within various groups of aromatic compounds from oils of the same genetic type were found to be mainly the result of migration processes.

РЕЗЮМЕ

В статье описан анализ ароматических углеводородов методами спектрометрии в ультрафиолете и в инфракрасной части спектра, а также газовой

-жидкостной хроматографии. Анализ содержал количественное обозначение групп одно-, дву- и многоциклических соединений, а также определение их химической структуры. Состав этих анализов дал возможность идентификации характерных структур ароматических групп соединений, дающих основы для проведения генетической корреляции и определения выводов касающихся условий миграций. Относительно много информации получено из анализа

дву- и многоциклических ароматических соединений.

Исследования были проведены для нефти из разных геотектонических областей Польши. Из результатов этих исследований видно, что некоторые изменения наблюдаемые в пределах отдельных групп ароматических соединений нефти одного генетического типа являются результатом процессов миграции.